

**p-TYPE SUPERLATTICE STRUCTURE AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT AND LIGHT EMITTING ELEMENT THEREOF**

Patent Number: JP2002314204  
Publication date: 2002-10-25  
Inventor(s): MIKI TAKESHI; IWATA HIROKAZU; SARAYAMA SHOJI  
Applicant(s): RICOH CO LTD  
Requested Patent: JP2002314204  
Application Number: JP20010117530 20010416  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01S5/343; H01L21/205; H01L33/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a p-type superlattice structure which has no surface deterioration and as-grown low resistance, and its manufacturing method, as well as a high-performance group III nitride semiconductor element and a semiconductor light emitting element.

**SOLUTION:** When manufacturing an  $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}/\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$  superlattice structure wherein at least one layer of a superlattice structure that is formed by laminating  $n$  times a group III nitride semiconductor layer represented by general formulae,  $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}$  ( $1 \geq x_i > 0$ ) and  $\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$  ( $1 \geq y_i > 0$ ) (where,  $i=1 \dots n$ ), is doped with p-type impurities, it is subjected to crystal growth in an atmosphere containing hydrogen, and then it is cooled in an atmosphere made of only nitrogen material or containing at least nitrogen material to lower temperature from the crystal growth temperature.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-314204  
(P2002-314204A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 S 5/343	6 1 0	H 0 1 S 5/343	6 1 0 5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	C 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-117530(P2001-117530)

(22) 出願日 平成13年4月16日 (2001. 4. 16)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 三樹 剛

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 岩田 浩和

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

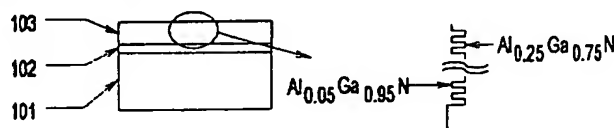
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 p型超格子構造とその作製方法、III族窒化物半導体素子及びIII族窒化物半導体発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 表面劣化のない、as grownで低抵抗な、p型超格子構造とその製造方法の提供、並びに高性能のIII族窒化物半導体素子及び半導体発光素子の提供。

【解決手段】 一般式  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$  ( $1 \geq x_i > 0$ ) と  $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 > y_i \geq 0$ ) ( $i = 1 \cdots n$ ) で表されるIII族窒化物半導体層をn回積層して形成された超格子構造の少なくとも一方の層にp型不純物をドーブした  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製に際し、水素を含む雰囲気中で結晶成長させた後、窒素原料のみからなるか又は少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で冷却し結晶成長温度から降温させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$  ( $1 \geq x_i > 0$ ) と  $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 > y_i \geq 0$ ) ( $i = 1 \cdots n$ ) で表されるIII族窒化物半導体層を  $n$  回積層して形成された超格子構造の少なくとも一方の層に  $p$  型不純物をドーブした  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製に際し、水素を含む雰囲気中で結晶成長させた後、窒素原料のみからなるか又は少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で冷却し結晶成長温度から降温させることを特徴とする  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項2】 前記結晶成長後の冷却雰囲気を構成する窒素原料が、少なくとも水素と窒素を含む窒素原料であることを特徴とする請求項1記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項3】 前記水素と窒素を含む窒素原料がアンモニアであることを特徴とする請求項2記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項4】 一般式  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$  ( $1 \geq x_i > 0$ ) と  $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 > y_i \geq 0$ ) ( $i = 1 \cdots n$ ) で表されるIII族窒化物半導体層を  $n$  回積層し形成された超格子構造の少なくとも一方の層に  $p$  型不純物をドーブした  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造上に、少なくとも1層以上のIII族窒化物半導体積層構造を形成したのち冷却することにより前記超格子構造を  $p$  型化することを特徴とする  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項5】 前記III族窒化物半導体積層構造の厚さを  $0.5 \mu m$  以上とすることを特徴とする請求項4記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項6】 前記超格子構造上に形成されるIII族窒化物半導体積層構造の結晶成長後の冷却雰囲気を、窒素原料のみからなるか又は少なくとも窒素原料を含む雰囲気とすることを特徴とする請求項4又は5記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項7】  $p$  型不純物をドーブした層に、該  $p$  型不純物と同時に少なくとも1種の  $n$  型不純物をドーブすることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項8】 前記  $y_i = 0$  であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造の作製方法。

【請求項9】 請求項1～8の何れかに記載の作製方法により得られた  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 \geq x_i > y_{i-1}$ ,  $y_i$ ,  $y_{i+1} \geq 0$ ) 超格子構造。

【請求項10】  $Al$  混晶比、即ち、 $x_i$  及び  $y_i$  が層毎に異なることを特徴とする請求項9記載の  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 \geq x_i > y_{i-1}$ ,  $y_i$ ,  $y_{i+1} \geq 0$ ) 超格子構造。

【請求項11】 請求項9又は10記載の  $p$  型超格子構造を  $p$  型電極コンタクト層に用い、該  $p$  型超格子構造上に直接  $p$  型電極を形成したことを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項12】  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ 、又は  $p$  型  $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Ga_{(1-y_i)}N$  超格子構造を構成する、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$  層の  $Al$  混晶比を、 $p$  型電極に向かって小さくしたことを特徴とする請求項11記載のIII族窒化物半導体素子。

【請求項13】 請求項9又は10記載の  $p$  型超格子構造をクラッド層に用いたことを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $p$  型超格子構造とその作製方法、並びに該  $p$  型超格子構造を用いたIII族窒化物半導体素子及びIII族窒化物半導体発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、光ディスクの大容量化に代表される短波長半導体レーザーのニーズの高まりにより、発振波長  $635 \sim 650 nm$  の赤色可視光半導体レーザーによるDVD規格に続く、次世代高密度ディスク規格用光源として、III族窒化物半導体材料による青紫半導体レーザーに期待が寄せられている。この材料系では、サファイア基板上への低温バッファの成膜を利用した結晶性の向上技術、水素により不活性化し、高抵抗化した  $p$  型膜のアニールによる活性化技術といった重要技術が開発された。このような技術的進歩により、高輝度の青及び緑LEDの量産に成功し、続いて発振波長  $400 nm$  の青紫半導体レーザーの上市に漕ぎ着けるに至っている。しかし、現状で得られる  $p$  型膜の性能は、高出力、長寿命の半導体レーザー素子を実現するためには十分でない。従って、高品位かつ低抵抗な  $p$  型膜の開発は、依然として、この分野の重要課題である。

【0003】 III族窒化物半導体においては、 $p$  型不純物（ドーパント）が水素により不活性化されるため、*as grown*（結晶成長後、アニール等  $p$  型不純物の活性化処理を行わない状態）では高抵抗なものしか得られず、アニールによる活性化工程を必要とする。その結

果、工程増加のコスト及びアニール工程に要する設備等のコストを要し、III族窒化物半導体及びそれを利用した半導体素子の製造コストの増加を招く。また活性化アニールにより得られたp型膜においても、p型不純物の不純物準位が深く活性化率が低いいため、キャリア濃度の高い膜を得ることは難しい。AlGaInは、GaNより大きなバンドギャップを持つため、p型不純物の不純物準位が深くなり不純物の活性化率が下がる。このため低抵抗なp型AlGaIn膜を得ることは難しい。加えて、AlGaIn層をレーザー素子のクラッド層に用いる場合には、キャリア及び光の閉じ込め効率の点から、高Al混晶比のAlGaIn層を用いる必要があるが、Al混晶比が大きくなる程クラックを生じ易く、クラッド層として十分な厚さの高Al混晶比のAlGaIn層を成長させることは難しかった。

【0004】特許第2540791号公報には、III族窒化物半導体のp型不純物が水素により不活性化される問題を解決する技術として、窒素等の不活性ガス雰囲気中でアニールしてアクセプターを活性化する技術が開示されている。この方法によれば、気相法でサファイア基板上にp型不純物をドーブした膜を成膜し、窒素雰囲気下、400℃以上でアニールすることによりアクセプターが活性化するとしている。また、特開平8-125222号公報によれば、結晶成長終了後の冷却雰囲気を、水素を含まない雰囲気や不活性ガス雰囲気とすることにより、低抵抗な膜が得られるとしている。しかしながら、p型不純物が単独ドーブされたIII族窒化物半導体では、上記熱的励起、又は、成長後の冷却雰囲気による活性化促進の何れの方法によりp型不純物を活性化しても、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ のオーダーが得られるキャリア濃度の限界であって、p型電極の接触抵抗が十分に低いものは得られていない。特に熱処理を伴うものは、不活性ガス雰囲気中で高温に曝されることにより、窒化物半導体表面からの窒素の解離が進み、表面抵抗が上がるなど特性劣化の問題がある。

【0005】III族窒化物半導体にp型不純物とn型不純物を同時ドーピングする方法に関する技術を開示した特開平10-101496号公報によれば、p型不純物の活性化の上限は、Mgに代表されるp型不純物を単独ドーブしようとしたために発生するとしている。Mgのドーブ濃度が $10^{18}\text{cm}^{-3}$ を越えるとGa位置を占めていたMgが格子間位置に移りドナーとなり、このドナーとなったMgがGa位置のアクセプターのMgを相殺する補償機構が働く。その解決方法として、p型不純物であるMg又はBeと同時にn型不純物であるSi又はOを2:1の比率でドーブすれば、p型不純物2原子とn型不純物1原子よりなるクラスターを形成し、アクセプターの取り込み位置が安定化するとしている。クラスターを構成するため取り込まれるドナー1原子分の補償効果も含め、1つのクラスターが形成されることによ

り1つの安定なアクセプターが得られるとしている。しかしながら、p型不純物であるMgとn型不純物であるSiを同時ドーブした場合には、Mgの取り込みサイトは安定化するが、MOCVD法で作製した膜中では、取り込まれた水素によりMgが不活性化されており、低抵抗化するためには何らかの活性化処理が必要であるという問題がある。

【0006】特開平10-154829号公報には、p型不純物と酸素を同時ドーブする技術が開示されている。p型不純物と酸素を同時ドーブすることによりp型不純物はGa位置に入り易くなるが、成長膜は、as grownでは低抵抗化せず、低抵抗化には活性化アニールを必要とする。アニール後の酸素を同時ドーブした膜は、単独ドーブしアニールした膜よりも高いキャリア濃度を得ることができるとしている。しかしながら、同時ドーブした膜を不活性ガス中でアニールした場合には、膜中の水素の排出による活性化は認められるが、アニールによる表面劣化や、膜表面の水素濃度が高いことなどの原因によりp型電極と窒化物半導体表面との接触抵抗は増大する。従って、未だ同時ドーブによるp型不純物の取り込みサイトの安定化を最大限生かした不純物の活性化方法は得られていない。

【0007】p型AlGaInの低抵抗化及びクラック発生に対する技術としては、特開平11-191638号公報にAlGaIn/GaN超格子層による低抵抗クラッド層とデバイスの技術が開示されており、AlGaInとGaNの何れか一方にp型不純物をドーブすることにより、低抵抗のp型AlGaIn/GaN超格子層が得られるとしている。また、超格子構造を取ることで、容易に半導体レーザー素子のクラッド層に必要な厚さを得ることが出来るとしている。p型AlGaIn/GaN超格子層が低抵抗化する理由は、次のように説明されている。即ち、AlGaIn層にp型ドーブし、GaN層をアンドープとした場合には、GaN層は高品質の膜が得られキャリアの移動度は大きくなる。高濃度にキャリアが存在する層とキャリアの移動度の大きな層が交互にあることにより、キャリアの濃度が大きくかつ移動度の大きな超格子構造が形成される。逆にGaNにp型ドーブし、AlGaInをアンドープとした場合は、AlGaIn膜をトンネル電流が流れる程度の膜厚に設定すれば、p型GaNは比較的容易に高濃度のキャリアが得られ(AlGaInに比べ)ることから、p型GaN層のキャリアはAlGaIn層をトンネル電流によって流れ、結果としてAlGaIn/GaN超格子層は低抵抗のp型を示す。しかしながら、p型AlGaIn/GaN超格子は、as grownでは、水素によるp型不純物の不活性化により高抵抗となり、低抵抗化にはアニール工程を必要とする。アニール工程を経た前述の超格子は、超格子の界面の急峻性や不純物の拡散の問題、超格子層間の熱応力による膜質の劣化、表面劣化等の問題を抱えている。

【0008】前記p型AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子層をクラッド層に用いた近紫外半導体レーザー素子の技術が、特開平11-191638号公報に開示されている。この素子の構造を図7に基づき説明すると、サファイア基板1上に、低温Ga<sub>N</sub>バッファ層2、高温のアンドープGa<sub>N</sub>バッファ層3、SiO<sub>2</sub>マスク20'による選択成長アンドープGa<sub>N</sub>層20、n-Ga<sub>N</sub>コンタクト層4、n-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラック防止層21、n-Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/Ga<sub>N</sub>超格子nクラッド層22、アンドープAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nn側ガイド層23、アンドープIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N活性層6、p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Npキャップ層24、アンドープAl<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>Np側ガイド層25、p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/Ga<sub>N</sub>超格子nクラッド層26、p型Ga<sub>N</sub>コンタクト層27が順次積層され、エッチングにより、ストライプ幅4μmのリッジ形状が形成され、n型電極30、p型電極31、SiO<sub>2</sub>絶縁層32及びp電極パッド33が形成されている。この素子は、室温において閾値電流密度2.0kA/cm<sup>2</sup>、閾値電圧4.0V、発振波長368nmの連続発振が確認され、1000時間以上の寿命であることが示されている。

【0009】しかしながら、上記超格子を用いた近紫外半導体レーザー素子によれば、AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子構造の低抵抗化は認められるが、p型電極をAlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子構造表面に形成するには至らず、p型Ga<sub>N</sub>コンタクト層上に形成している。p型Ga<sub>N</sub>層をコンタクト層に用いると、クラッド層から染み出した光がコンタクト層に導波され、ビーム形状を悪化させると共に、発振閾値が上昇する。また、現状では、デバイスのエピタキシャル成長終了後にp型層の活性化アニールを行っているため、クラッド層に用いているAlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子構造では、アニールにより界面の急峻性やドーピングプロファイルが悪化し、その結果、クラッド層のキャリア及び光の閉じ込め効率の低下が生じる。更に、デバイスの積層構造全体が、アニールによる層間の熱応力の影響に曝されており、膜質の劣化による素子抵抗の上昇や、高出力動作時の寿命等の問題が生じる。また、不活性ガス雰囲気での活性化アニールは、p型Ga<sub>N</sub>の表面劣化を生じ、直上に形成されたp型電極の低抵抗化を妨げている。以上の要因により、現状の近紫外半導体レーザー素子は、駆動電圧及び発振閾値が高く、高出力かつ長寿命の素子が得られない等の問題を抱えている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面劣化のない、as grownで低抵抗な、p型超格子構造とその製造方法の提供、並びに高性能のIII族窒化物半導体素子及び半導体発光素子の提供を目的とする。特に、アニールによる表面劣化のない高品位かつ低抵抗なp型

AlGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub>超格子構造又はp型AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子構造、及びそれらを低コストで作製する方法の提供を目的とする。更に、光とキャリアの閉じ込めと電極形成の容易さを併せ持つ、低コストな、高品位かつ低抵抗のp型AlGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub>又はp型AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>超格子構造の提供を目的とする。更に、低電圧駆動が可能な信頼性の高い半導体素子、並びに低電圧駆動が可能で低閾値であり、温度特性に優れ、信頼性の高い可視及び紫外半導体発光素子の提供を目的とする。

【0011】上記課題は、次の1)～13)の発明(以下、本発明1～13という)によって解決される。

1) 一般式Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N (1≧x<sub>i</sub>>0)とAl<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N (1>y<sub>i</sub>≧0)

(i=1…n)で表されるIII族窒化物半導体層をn回積層して形成された超格子構造の少なくとも一方の層にp型不純物をドーブしたAl<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造の作製に際し、水素を含む雰囲気中で結晶成長させた後、窒素原料のみからなるか又は少なくとも窒素原料を含む雰囲気中で冷却し結晶成長温度から降温させることを特徴とするp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造の作製方法。

2) 前記結晶成長後の冷却雰囲気を構成する窒素原料が、少なくとも水素と窒素を含む窒素原料であることを特徴とする1)記載のp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造の作製方法。

3) 前記水素と窒素を含む窒素原料がアンモニアであることを特徴とする2)記載のp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造の作製方法。

4) 一般式Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N (1≧x<sub>i</sub>>0)とAl<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N (1>y<sub>i</sub>≧0)

(i=1…n)で表されるIII族窒化物半導体層をn回積層し形成された超格子構造の少なくとも一方の層にp型不純物をドーブしたAl<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造上に少なくとも1層以上のIII族窒化物半導体積層構造を形成したのち冷却することにより前記超格子構造をp型化することを特徴とするp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造の作製方法。

5) 前記III族窒化物半導体積層構造の厚さを0.5μm以上とすることを特徴とする4)記載のp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造の作製方法。

6) 前記超格子構造上に形成されるIII族窒化物半導体積層構造の結晶成長後の冷却雰囲気を、窒素原料のみからなるか又は少なくとも窒素原料を含む雰囲気とすることを特徴とする4)又は5)記載のp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構

造の作製方法。

7) p型不純物をドーブした層に、該p型不純物と同時に少なくとも1種のn型不純物をドーブすることを特徴とする1)~6)の何れかに記載のp型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ 超格子構造の作製方法。

8) 前記 $y_i = 0$ であることを特徴とする1)~7)の何れかに記載のp型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ 超格子構造の作製方法。

9) 1)~8)の何れかに記載の作製方法により得られたp型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 \geq x_i > y_{i-1}$ ,  $y_i$ ,  $y_{i+1} \geq 0$ ) 超格子構造。

10) Al混晶比、即ち、 $x_i$ 及び/又は $y_i$ が層毎に異なることを特徴とする9)記載のp型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$  ( $1 \geq x_i > y_{i-1}$ ,  $y_i$ ,  $y_{i+1} \geq 0$ ) 超格子構造。

11) 9)又は10)記載のp型超格子構造をp型電極コンタクト層に用い、該p型超格子構造上に直接p型電極を形成したことを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

12) p型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ 、又はp型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Ga_{(1-y_i)}N$ 超格子構造を構成する、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ 層のAl混晶比を、p型電極に向かって小さくしたことを特徴とする11)記載のIII族窒化物半導体素子。

13) 9)又は10)記載のp型超格子構造をクラッド層に用いたことを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子。

【0012】以下、上記本発明について詳しく説明する。本発明1で作製するp型 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N/Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ 超格子構造は、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ と $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ で示されるAl混晶比の異なるAlGaIn層が交互に $i = 1$ から $i = n$ まで順次積層されたものである。 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ は、隣接する $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ よりも常に高Al混晶比 ( $x_i > y_{i-1}$ ,  $y_i$ ,  $y_{i+1}$ ) である。超格子構造を構成する $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ 層と $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ 層のAl混晶比は一定でなくてもよく、ワイドバンドギャップな $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ 、ナローバンドギャップな $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ の一方又は両方の混晶比を任意に変調してもよい〔但し、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ は隣接する $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ よりも常にワイドバンドギャップ ( $x_i > y_{i-1}$ ,  $y_i$ ,  $y_{i+1}$ ) である〕。p型不純物は、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ と $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ の一方にドーブしても、両方にドーブしてもよい。

【0013】結晶成長後に結晶成長温度から降温するための冷却雰囲気としては、窒素原料のみからなる雰囲気とする他に、少なくとも窒素原料を含む雰囲気とすることが出来る。少なくとも窒素原料を含む雰囲気とは、窒素原料と窒素又は不活性ガスからなる混合雰囲気を指すが、更に数%の水素を含む雰囲気であってもよい。前記冷却雰囲気は、結晶成長後の冷却中に、雰囲気中から水素が結晶中に拡散し、超格子中の活性化しているp型不純物を不活性化することを防止する。雰囲気中に含まれる窒素原料は、高温では分解により活性な窒素を供給し、結晶表面からの窒素の解離を抑制する役割をする。成膜中と冷却中とで異なる窒素原料を用いることも可能である。

【0014】本発明1によれば、窒素原料を含む雰囲気中で冷却を行うことにより、p型不純物の不活性化の原因となる冷却雰囲気からの水素の拡散を抑制することができ、成長直後の低抵抗なp型超格子構造中の活性なp型不純物の不活性化は生じないから、as grownで低抵抗な前記p型超格子構造が得られる。また、冷却時の高温下における表面層の窒素の解離等による窒素空孔の発生が抑制される。本発明1で得られるp型超格子構造は、ドナーとして働く窒素空孔の密度が低く、低抵抗なp型電極を直接形成できる高品位な表面を有するので、半導体素子等の材料として有用である。更に、アニール工程が無くなることにより、コストダウンが可能となる他、超格子構造を構成する層間のAl組成の急峻性が維持され、また、不純物の拡散等を最小限に押さえることも可能となるし、超格子構造の層間にアニールの熱応力による膜質の劣化の恐れもない。

【0015】本発明2の冷却雰囲気を構成する少なくとも水素と窒素を含む窒素原料としては、本発明3で用いるアンモニア以外に、モノメチルヒドラジン等の種々の窒素原料を用いることが出来る。冷却雰囲気を構成する前記窒素原料の役割は次のように推察される。即ち、前記窒素原料は、冷却過程中の高温下で分解して活性な窒素と水素を供給し、活性な窒素が結晶表面からの窒素の解離を防止し、活性な水素が原料中のアルキル基の分解を促進したり、結晶表面の吸着物質のクリーニングなどの働きをする。本発明3で用いるアンモニアは、高純度品を容易かつ安価に入手できる窒素原料であると共に、これを冷却中の雰囲気を用いることにより、結晶表面から窒素原料に由来する不純物が拡散しない高純度かつ高品位のp型超格子構造が得られるので好ましい。

【0016】本発明4の超格子構造及び該超格子構造上に形成されるIII族窒化物半導体積層構造は、水素を含む雰囲気中で結晶成長させる。III族窒化物半導体積層構造の結晶成長後の冷却雰囲気は、水素を含め、任意のガスにより構成することが出来る。超格子構造上に形成されるIII族窒化物半導体積層構造は、単層でもよいが、少なくとも冷却雰囲気からの水素の拡散が超格子構造に

及ばない厚さが必要である。このような構成とすることにより、冷却雰囲気中の水素が超格子構造にまで拡散することを防止できる。前記III族窒化物半導体積層構造は、アンドープ層、p型不純物又はn型不純物をドーブした層、p型不純物とn型不純物を同時ドーブした層の何れにより構成してもよい。

【0017】本発明5では、前記III族窒化物半導体積層構造の厚さを0.5  $\mu\text{m}$ 以上とする。冷却雰囲気中における水素の拡散は、III族窒化物中では深さ0.5  $\mu\text{m}$ 程度未満であるから、III族窒化物半導体積層構造の厚さを0.5  $\mu\text{m}$ 以上とすれば、その下部の超格子層に水素が拡散することはない。従って、超格子構造中の水素濃度は低く、超格子中の不純物は水素による不活性化の影響を受けないため、成長直後のままの低抵抗なp型超格子構造を得ることができる。

【0018】本発明6では、III族窒化物半導体積層構造の結晶成長後の冷却雰囲気を、窒素原料のみからなるか又は窒素原料を少なくとも含む雰囲気とすることにより、冷却中の冷却雰囲気からの水素の拡散を防ぎ、超格子構造上に成膜するIII族窒化物半導体層を薄くし、結果として、本発明4に比べて素子の構造やプロセスの自由度を大きくすることが出来る。また、前記冷却雰囲気を構成する窒素原料としては、本発明2又は3と同様に、アンモニア等の種々の水素と窒素を含む窒素原料を用いてもよい。

【0019】本発明7では、本発明1と同様に、p型不純物をAl混晶比の異なる交互に積層されたAlGaIn層の一方又は両方にドーブし、更に該p型不純物をドーブしたAlGaIn層に、少なくとも1種類のn型不純物を同時ドーブする。しかし、Al混晶比が異なる両方の層にp型不純物をドーブした場合には、n型不純物は、どちらか一方の層にドーブしても両方の層にドーブしてもよい。前記同時ドーブするn型不純物とは、III族窒化物中でn型不純物として振る舞うSi、C、O、Ge、S、Se、Te等の不純物を指す。また、本発明7によれば、本発明1～6で得られる高品位な超格子構造に更に同時ドーブを行うので、活性化したp型不純物の固溶度を上げることが可能となり、as grownで高キャリア濃度が得られる。

【0020】本発明8では、 $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}$ で表されるAlGaIn層と $\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$  ( $y_i=0$ ) 即ちGaIn層とをn回交互に積層している。p型不純物は、AlGaIn層とGaIn層の何れにドーブしてもよい。Alを含む層の成長中には、Al原料とアンモニア又はAl原料とMg原料との気相での反応が起こり易く、膜質の劣化を起こし易いが、GaIn成長中には、該原料ガスの気相での反応を抑制することができ、膜質の向上が可能となる。現状の成膜技術では最も高品位の成膜が可能なGaIn層を超格子構造に用いることにより、積層数が増えるに従い進行する膜質の劣化を

最小限にでき、超格子構造全体の膜質が向上する。従って、超格子構造としてのキャリア移動度の向上やキャリア濃度の向上が可能となる。

【0021】本発明9は、本発明1～8の作製方法で得られるAl混晶比が異なる $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}$ と $\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$ で示されるAlGaIn層が交互にnベア積層されているp型超格子構造である。本発明10は、本発明9のp型超格子構造において、ワイドバンドギャップな $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}$ とナローバンドギャップな $\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$ の一方又は両方のAl混晶比を任意に変調し異ならせたものである〔但し、 $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}$ は、隣接する $\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$ よりも常にワイドバンドギャップ ( $x_i > y_i$ ) である〕。混晶比の変調は、目的に応じて部分的に行ってもよいし、超格子構造全体に行ってもよく、また、複数の目的で複数パターンの変調を行ってもよい。p型不純物は、 $\text{Al}_{x_i}\text{Ga}_{(1-x_i)}\text{N}$ と $\text{Al}_{y_i}\text{Ga}_{(1-y_i)}\text{N}$ の一方にドーブしても両方にドーブしてもよく、混晶比の変調と関連づけてドーピング濃度の変調を併せて行ってもよい。ドーピングは、p型不純物の単独ドーブでも、p型不純物とn型不純物の同時ドーブでもよい。

【0022】Alの混晶比を層毎に変えるメリットとしては、次の3つが挙げられる。

- (1) 屈折率分布を作ることが可能となる。
  - (2) Alの混晶比を下げてGaInに近付けることにより、電極形成時のコンタクト抵抗を下げる事が可能となる。
  - (3) バンドギャップを変えることによりキャリアの動きをコントロールすることが出来る。
- この3者のバランスをとることにより、光やキャリアの閉じ込めと電極の形成の容易さを併せ持つクラッド層への適用が可能となる（但し、応用範囲はクラッド層に限られるものではない）。本発明9又は10によれば、p型層を活性化するための高温でのアニールを必要としないため、p型を含めた超格子積層構造の層間に熱応力の発生が無く、膜質の良好な超格子構造が得られる。

【0023】本発明11は、本発明9又は10のp型超格子構造をp型電極コンタクト層に用いたIII族窒化物半導体素子であるが、該p型超格子構造は、p型電極コンタクト層としての機能以外に、他の機能を兼ね備えていてもよい。前記p型電極コンタクト層は、成長膜の最表面にある必要はなく、底面に位置する構成も可能である。また、前記p型超格子構造上に直接p型電極が形成され、電流が注入される構成とすることにより、発光素子、レーザー素子等の種々の用途に適用できる。本発明9又は10の超格子構造におけるp型電極コンタクト層は、低抵抗かつアニールによる表面の劣化がないため、低抵抗p型電極の形成が容易であり、更にアニールによる不純物を含めた各層間の物質移動が無いいため、ドービ



ング濃度プロファイルも急峻になるので、低電圧駆動が可能な信頼性の高いIII族窒化物半導体素子が得られる。

【0024】本発明12は、本発明11と同様、p型超格子構造上に直接p型電極を形成したものであり、ワイドバンドギャップな $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ とナローバンドギャップな $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ の一方又は両方のAl混晶比を、前記p型電極に向かって小さくなるように変調したものである〔但し、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ は、隣接する $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ よりも常にワイドバンドギャップ( $x_i > y_i$ )である〕。これにより、コンタクト層表面がGaNに近い組成となるので更に低抵抗化し、結果としてp型電極の更なる低抵抗化が可能となる。また、Al混晶比の傾斜した材料を用いることにより、光の閉じこめ構造と低抵抗化のバランスを取ることができる。なお、混晶比の変調の態様は、超格子構造全体をp型電極に向かって小さくなるように変調する態様だけでなく、例えば、p型電極との接点付近に限って変調したり、p型電極との接点付近以外の箇所を他の目的のために変調したりしてもよい。

【0025】本発明13は、本発明9又は10のp型超格子構造をクラッド層に用いたIII族窒化物半導体発光素子であって、ワイドバンドギャップな $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ とナローバンドギャップな $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ の一方または両方のAl混晶比を、一定としてもよく、目的に合わせて変調してもよい〔但し、 $Al_{x_i}Ga_{(1-x_i)}N$ は、隣接する $Al_{y_i}Ga_{(1-y_i)}N$ よりも常にワイドバンドギャップ( $x_i > y_i$ )である〕。p型 $AlGaIn$ ／ $AlGaIn$ 又はp型 $AlGaIn$ ／GaN超格子構造をクラッド層に用いることで、平均Al混晶比の高い低抵抗な超格子クラッド層を作製できるから、光の閉じ込め効率とキャリアの注入効率が上がる。前記超格子クラッド層は、アニールによる不純物を含めた各層間の物質移動が無い場合、ドーピング濃度プロファイルも急峻なものが得られるし、p型を含めた超格子層構造の層間にアニールによる新たな熱応力の発生が無く、低抵抗かつ高品位の素子構造が得られる。可視領域の素子では、低電圧駆動が可能な、低閾値で温度特性の優れた、信頼性の高いレーザー素子が得られる。また、平均Al混晶比の高い超格子クラッド層により、紫外域の素子にも対応可能なクラッド層が得られ、これを用いた低電圧駆動が可能な、低閾値の、温度特性の優れた、信頼性の高い紫外域の発光素子が得られる。前記p型超格子構造は、クラッド層として機能してさえいれば、他の機能を兼ね備えていてもよい。また、本素子は、前記p型超格子構造をクラッド層として用いた発光素子全般に適用可能であり、応用がレーザー素子に限られるものではない。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0027】実施例1

図1を参照しつつ本実施例について説明する。よく洗浄したサファイア基板101を反応容器内のサセプターに固定し、容器内を真空排気した後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングした。次いで基板温度500℃、Ga源としてTMG（トリメチルガリウム）、N源としてアンモニア、キャリアガスとして $N_2$ と $H_2$ を供給し、GaN低温バッファー102を成膜した。Ga源の供給を停止して1080℃に昇温した後、Ga源としてTMG、Al源としてTMA（トリメチルアルミニウム）、p型不純物のMg源として $EtCp_2Mg$ をシーケンスに基づき供給し、 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 層（膜厚5nm）と $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ 層（膜厚5nm）各50周期よりなる $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ ／ $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ 超格子構造103を成長させた。Mgドーピングは $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ 層に行った。超格子成長後、まず、Ga源、Al源及びMg源を停止し、次にキャリアガスのうち $H_2$ の供給を停止し、N源であるアンモニアとキャリアガスである $N_2$ の雰囲気中で室温まで冷却して取り出した。得られた超格子を測定したところ、キャリア濃度が $10^{18}cm^{-3}$ を越えるp型 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 層／ $Al_{0.05}Ga_{0.95}N$ 超格子構造であることが確認された。なお、本実施例の超格子構造の層構成は一例であって、広くp型 $AlGaIn$ ／ $AlGaIn$ 超格子構造に適用可能である。また、本実施例では、冷却雰囲気をアンモニアと窒素で構成したが、これに限られるものではなく、例えばアンモニア100%の雰囲気でもよい。更に、超格子構造を構成する $AlGaIn$ は、一般式 $Al_xGa_{(1-x)}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表される材料に広く適用可能で、p型不純物も本実施例以外の構成をとることが可能である。

#### 【0028】実施例2

図2を参照しつつ本発明4に係る実施例について説明する。よく洗浄したサファイア基板201を反応容器内のサセプターに固定し、容器内を真空排気した後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングした。次いで基板温度500℃、Ga源としてTMG、N源としてアンモニア、キャリアガスとして $N_2$ と $H_2$ を供給し、GaN低温バッファー202を成膜した。Ga源の供給を停止して1070℃に昇温した後、Ga源としてTMG、Al源としてTMA、p型不純物のMg源として $EtCp_2Mg$ をシーケンスに基づき供給し、 $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ 層（膜厚5nm）とGaN層（膜厚5nm）各50周期よりなる $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ ／GaN超格子構造203を成長させた。MgドーピングはGaN層に行った。Al源とMg源の供給を停止し、Al



0.25Ga<sub>0.75</sub>N/GaN超格子構造203の上に、non-GaN層(III族窒化物積層構造)204を膜厚1μm成長させた後、Ga源の供給を停止し、室温まで冷却して取り出した。SIMS(セカンダリーイオンマイクロスペクトロスコープ)により分析したところ、non-GaN層204の下部に位置するAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/GaN超格子構造203の水素含有量は、超格子構造/non-GaN層界面から低く一定で、non-GaN層204をエッチングして測定した結果、キャリア濃度が10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>を超えるp型Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/GaN超格子構造であることが確認された。なお、本実施例の超格子構造の層構成は一例であって、広くp型AlGaN/AlGaN超格子構造に適用可能であり、III族窒化物積層構造も、本実施例のような単層以外に多層構造としてもよく、更に、p型不純物も本実施例以外の構成とすることが可能である。

#### 【0029】実施例2-1

実施例2と同様にして、GaN層にMgを用いp型ドーブしたAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/GaN超格子構造上にIII族窒化物積層構造を成膜し、III族窒化物積層構造の厚さを変えた試料を成長させた。これらの試料の水素濃度SIMSにより分析したところ、III族窒化物積層構造の厚さが0.5μmを超える場合には、Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/GaN超格子構造中の水素濃度は、III族窒化物積層構造との界面からほぼ一定の低濃度であることが分かった。また、III族窒化物積層構造をエッチングにより除去した後、キャリア濃度を測定したところ、10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>を超えるp型Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/GaN超格子構造であることが確認された。なお、本実施例の超格子構造の層構成は一例であって、広くp型Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N/Al<sub>y<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-y<sub>i</sub>)</sub>N超格子構造(1≥x<sub>i</sub>>y<sub>i-1</sub>・y<sub>i</sub>・y<sub>i+1</sub>≥0)に適用可能であり、各層を構成するAlGaN層も一般式Al<sub>x<sub>i</sub></sub>Ga<sub>(1-x<sub>i</sub>)</sub>N(1≥x<sub>i</sub>≥0)(i=1…n)で表される材料に広く適用可能である。上記のIII族窒化物積層構造は、単層でも多層構造であっても膜厚が0.5μmを超えていればよく、また、アンドープ層であってもドーピングされた層であってもよい。超格子にドーピングされるp型不純物も本実施例以外の多様な構成をとることが可能である。

#### 【0030】実施例3

図3を参照しつつ本発明7に係る実施例について説明する。よく洗浄したサファイア基板301を反応容器内のサセプターに固定し、容器内を真空排気した後、水素雰囲気中でサーマルクリーニングした。次いで基板温度500℃、Ga源としてTMG、N源としてアンモニア、キャリアガスとしてN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を供給し、GaN低温バッファ302を成膜した。Ga源の供給を停止して1

080℃に昇温した後、Ga源としてTMG、Al源としてTMA、p型不純物のMg源としてEtCp<sub>2</sub>Mgを、n型不純物としてSiH<sub>4</sub>をシーケンスに基づき供給し、Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層(膜厚5nm)とAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N層(膜厚5nm)各50周期よりなるAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N超格子構造303を成長させた。MgとSiの同時ドーブはAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層に行った。超格子成長後、まず、Ga源、Al源、Mg源及びSi源を停止し、次にキャリアガスのH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の供給を停止し、N源であるアンモニア100%の雰囲気中で室温まで冷却して取り出した。得られた超格子を測定したところ、キャリア濃度が10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>を超えるp型Al<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層/Al<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N超格子構造であることが確認された。なお、本実施例の超格子構造の層構成は一例であって、広くp型AlGaN/AlGaN超格子構造に適用可能である。また、本実施例で示す冷却雰囲気も一例である。更に、超格子構造を構成するAlGaNは、一般式Al<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>N(0≤x≤1)で表される材料に広く適用可能であり、p型不純物とn型不純物も本実施例以外の構成とすることが可能である。

#### 【0031】実施例4

図4を参照しつつ、本発明11に係る、本発明9の超格子構造をクラッド層兼コンタクト層に用いたIII族窒化物半導体レーザー素子の実施例について説明する。サファイア基板401上に、GaNバッファ層402を成長させ、アンドープAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層(膜厚5nm)とSiドーブGaN層(膜厚5nm)50周期よりなるn型AlGaN/GaN超格子n型クラッド層403、n-GaNガイド層404、In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N2周期よりなるDQW(二重量子移動)構造の活性層405、p型GaNガイド層406、アンドープAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層(膜厚5nm)とMgドーブGaN層(膜厚5nm)50周期よりなるp型AlGaN/GaN超格子p型クラッド層兼コンタクト層407、アンドープGaN層(後にエッチングされるため図面には示されていない)を順に成膜することによりp型層を活性化した。冷却は、水素、アンモニア及び窒素の混合雰囲気で行った。ドライエッチングにより表面のアンドープGaN層を除去し、リッジ形成のためのドライエッチングを行った。SiO<sub>2</sub>絶縁層408を成膜し電極部を開口した後、p型電極用メタル410を、電流狭窄用SiO<sub>2</sub>408の開口部に形成した。また、n型電極用メタル409は、ドライエッチングにより超格子n型クラッド層403を露出させ、電流狭窄用SiO<sub>2</sub>408の開口部に形成した。本実施例では、p型クラッド層を構成するAl<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N/p型GaNの超格子を形成して光の閉じ込め効率を上げ、その上に、アンドープ

GaN層を形成して超格子構造をp型化した上でGaN層を除去し、次いでp型電極を形成することにより低抵抗なp型電極を作製した。その結果、温度特性が良好な、低抵抗かつ高信頼性のIII族窒化物半導体レーザー素子が完成した。また、該半導体レーザー素子は、GaN層よりなるコンタクト層を持たないため、ガイド層以外にクラッド層から漏れ出した光を閉じこめる場所が無く、従来のGaNコンタクト層を持つレーザー素子に比べてビーム形状が優れているなど多くの利点を有する。

#### 【0032】実施例5

図5を参照しつつ、本発明12に係る、本発明10の超格子構造をクラッド層兼コンタクト層に用いたIII族窒化物半導体レーザー素子の実施例について説明する。サファイア基板501上に、GaNバッファ層502を成長させ、アンドープ $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層（膜厚5nm）とSiドープGaN層（膜厚5nm）50周期よりなるn型 $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ 超格子n型クラッド層503、n-GaNガイド層504、 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 2周期よりなるDQW構造の活性層505、p型GaNガイド層506、アンドープ $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層（膜厚5nm）とMgドープGaN層（膜厚5nm）45周期及びアンドープ層側のAl混晶比が変化し、 $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{GaN}$ からGaN/GaNまで階段状に変化する5周期を合わせて合計50周期よりなるp型 $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ 超格子p型クラッド層507の順に成膜後、アンモニアと窒素の混合雰囲気中で冷却してp型層を活性化した。次いで、リッジ形成のためのドライエッチングを行い、 $\text{SiO}_2$ 絶縁層508を成膜して電極部を開口した後、p型電極用メタル510を電流狭窄用 $\text{SiO}_2$ 508の開口部に形成した。また、n型電極用メタル509は、ドライエッチングにより超格子n型クラッド層503を露出させ、電流狭窄用 $\text{SiO}_2$ 508の開口部に形成した。本実施例では、p型クラッド層を構成する $\text{AlGaIn}$ 層の組成として、活性層側の組成が $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{p型GaN}$ の超格子を形成し、p型電極側の $\text{AlGaIn}$ の組成を $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ からGaNまで階段状に変化させることにより、光の閉じ込め効率を落とすことなく低抵抗なp型電極を作製した。その結果、温度特性が良好な、低抵抗かつ高信頼性のIII族窒化物半導体レーザー素子が完成した。また、該半導体レーザー素子は、GaN層よりなるコンタクト層を持たないため、ガイド層以外にクラッド層から漏れ出した光を閉じこめる場所が無く、従来のGaNコンタクト層を持つレーザー素子に比べてビーム形状が優れているなど多くの利点を有する。

#### 【0033】実施例6

図6を参照しつつ、本発明13に係る、本発明10の超格子構造をクラッド層に用いたIII族窒化物半導体レ

ザー発光素子の実施例について説明する。サファイア基板601上に、GaNバッファ層602を成長させ、アンドープ $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層（膜厚5nm）とSiドープ $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層（膜厚5nm）50周期よりなるn型 $\text{AlGaIn}/\text{AlGaIn}$ 超格子n型クラッド層603、n- $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ガイド層604、 $\text{GaN}/\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ 2周期よりなるDQW構造の活性層605、p型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ガイド層606、アンドープ $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層（膜厚5nm）とMgドープ $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層（膜厚5nm）45周期及び $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{p型Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ から $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ まで両層の組成が階段状に変化する5周期を合わせて合計50周期よりなるp型 $\text{AlGaIn}/\text{AlGaIn}$ 超格子p型クラッド層607の順に成膜後、アンモニア100%の雰囲気中で冷却してp型層を活性化した。次いで、リッジ形成のためのドライエッチングを行い、 $\text{SiO}_2$ 絶縁層608を成膜し電極部を開口した後、p型電極用メタル610を、電流狭窄用 $\text{SiO}_2$ 608の開口部に形成した。また、n型電極用メタル609は、ドライエッチングにより超格子n型クラッド層603を露出させ、電流狭窄用 $\text{SiO}_2$ 608の開口部に形成した。本実施例では、p型クラッド層を構成する $\text{AlGaIn}$ 層の組成として、活性層側の組成が $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{p型Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ の高Al混晶比の超格子を形成し、p型電極側の $\text{AlGaIn}$ の組成を $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}/\text{p型Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ から $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ まで階段状に変化させることにより光の閉じ込め効率を落とすことなく低抵抗なp型電極を作製した。また、p型ドープ層は、MgとSiを同時ドープした $\text{AlGaIn}$ 層で、高Al混晶比にも拘わらず低抵抗な膜が得られた。その結果、温度特性が良好な、低抵抗かつ高信頼性のIII族窒化物半導体レーザー発光素子が完成した。この発光素子は、波長370nm付近で発光した。また、この発光素子は、GaN層よりなるコンタクト層を持たないため、ガイド層以外にクラッド層から漏れ出した光を閉じこめる場所が無く、従来のGaNコンタクト層を持つレーザー発光素子に比べてビーム形状が優れているなど多くの利点を有する。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明1によれば、従来技術の活性化アニールを行う方法に比べて、高品質で、低抵抗なp型超格子構造を作製できる。本発明2～3によれば、より高品位かつ低抵抗なp型 $\text{AlGaIn}/\text{AlGaIn}$ 及び $\text{AlGaIn}/\text{GaN}$ 超格子構造が得られると共に、超格子構造表面に低抵抗なp型電極が形成可能となる。また、本発明3によれば、他の窒素原料を用いた場合よりも原料価格が安く、低コストな素子が得られる。本発明4～5

によれば、結晶成長直後のままの低抵抗なp型超格子構造を得ることが出来る。本発明6によれば、本発明4～5よりも、素子の構造やプロセスの自由度が大きくなる。本発明7によれば、高品位な超格子構造において同時ドーピングを行うので、活性化したp型不純物の固溶度を上げることが可能となり、as grownで高キャリア濃度が得られる。本発明8によれば、超格子構造としてのキャリア移動度の向上及びキャリア濃度の向上が可能となる。

【0035】本発明9によれば、従来のアニールによりp型化した超格子構造に比較し、高品質で、より低抵抗なp型超格子構造を低コストで提供できる。本発明10によれば、光やキャリアの閉じ込めと電極の形成の容易さを併せ持つクラッド層等への適用が可能なp型超格子構造を提供できる。本発明11によれば、低電圧駆動が可能な高信頼性のIII族窒化物半導体素子を提供できる。本発明12によれば、p型電極の更なる低抵抗化が可能となり、光の閉じこめ構造と低抵抗化のバランスを取ることが可能なIII族窒化物半導体素子を提供できる。本発明13によれば、低抵抗かつ高品位のIII族窒化物半導体発光素子を提供できる。また低電圧駆動が可能で低閾値であり、温度特性に優れた信頼性の高い可視領域又は紫外域のレーザー発光素子を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のp型AlGaIn/AlGaIn超格子構造を示す図。

【図2】実施例2のp型AlGaIn/GaN超格子構造を示す図。

【図3】実施例3のp型AlGaIn/AlGaIn超格子構造を示す図。

【図4】実施例4の半導体素子構造を示す図。

【図5】実施例5の半導体素子構造を示す図。

【図6】実施例6の半導体素子構造を示す図。

【図7】従来の半導体レーザー素子の光出射方向の断面図を示す図。

#### 【符号の説明】

101 サファイア基板  
102 GaN低温バッファ層  
103 p型AlGaIn/AlGaIn超格子構造  
201 サファイア基板  
202 GaN低温バッファ層  
203 p型AlGaIn/GaN超格子構造  
204 n-on-GaN層 (III族窒化物積層構造)  
301 サファイア基板  
302 GaN低温バッファ層  
303 p型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 (Mg, Si 同時ドーピング)  
401 サファイア基板  
402 GaNバッファ層  
403 n型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 n型ク

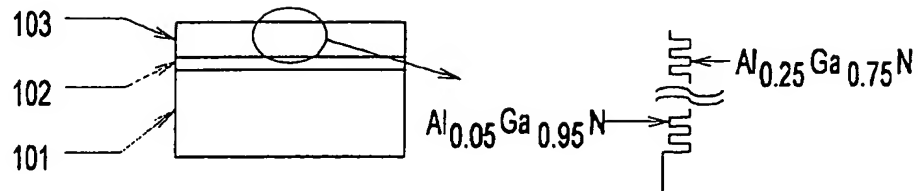
ラッド層

404 n-GaNガイド層  
405 DQW活性層  
406 p型GaNガイド層  
407 p型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 p型クラッド層  
408 SiO<sub>2</sub>絶縁層  
409 n型電極メタル  
410 p型電極メタル  
501 サファイア基板  
502 GaNバッファ層  
503 n型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 n型クラッド層  
504 n-AlGaInガイド層  
505 DQW活性層  
506 p型AlGaInガイド層  
507 p型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 p型クラッド層  
508 SiO<sub>2</sub>絶縁層  
509 n型電極メタル  
510 p型電極メタル  
601 サファイア基板  
602 GaNバッファ層  
603 n型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 n型クラッド層 (Mg, Si 同時ドーピング)  
604 n-AlGaInガイド層  
605 DQW活性層  
606 p型AlGaInガイド層  
607 p型AlGaIn/AlGaIn超格子構造 p型クラッド層 (Mg, Si 同時ドーピング)  
608 SiO<sub>2</sub>絶縁層  
609 n型電極メタル  
610 p型電極メタル  
1 サファイア基板  
2 低温GaNバッファ層  
3 高温のアンドロップGaNバッファ層  
4 n-GaNコンタクト層  
6 アンドロップIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N活性層  
20 選択成長アンドロップGaN層  
21 n-In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラック防止層  
22 n-Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/GaN超格子構造 n型クラッド層  
23 アンドロップAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N側ガイド層  
24 p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N pキャップ層  
25 アンドロップAl<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N側ガイド層  
26 p型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/GaN超格子構造 n型クラッド層  
27 p型GaNコンタクト層

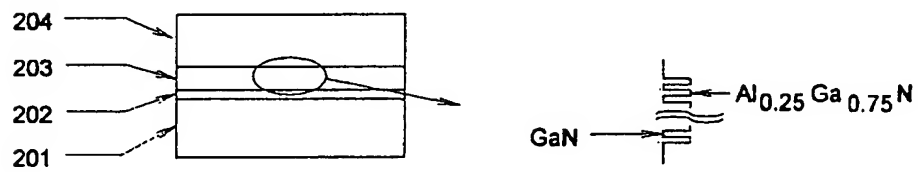
30 n型電極  
31 p型電極  
32 SiO<sub>2</sub>絶縁層

33 p電極パッド  
20' SiO<sub>2</sub>選択成長マスク

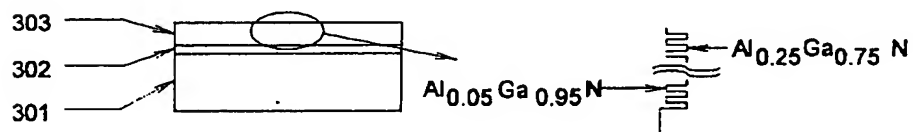
【図1】



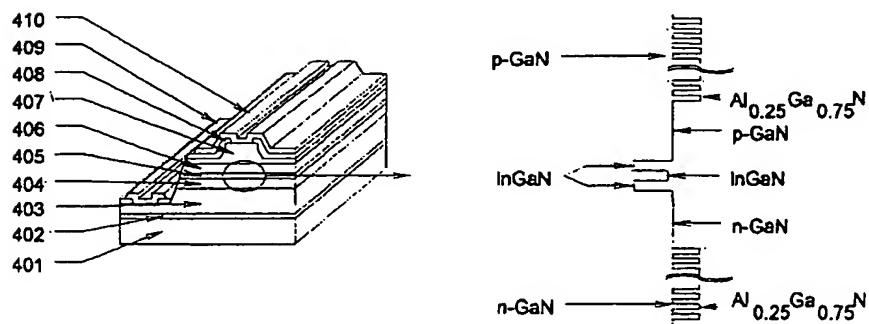
【図2】



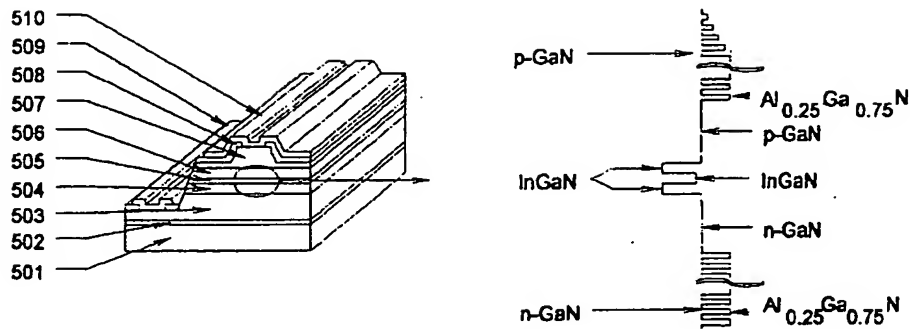
【図3】



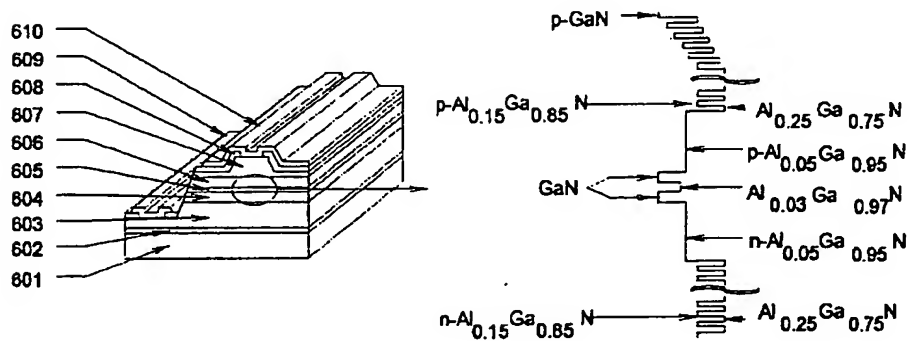
【図4】



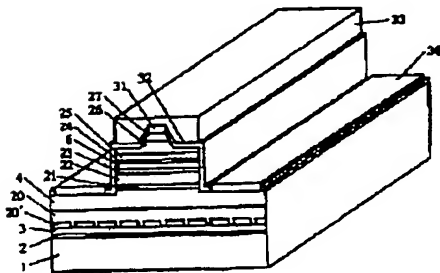
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 皿山 正二  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

F ターム (参考) 5F041 AA21 CA05 CA34 CA40 CA49  
CA57 CA65 CA73 CA77  
5F045 AA04 AB17 AC08 AC12 AC15  
AC19 CA12 DA54 EE13 EE18  
5F073 AA11 AA13 AA45 AA71 AA74  
CA07 CB05 CB07 CB19 DA05  
DA35 EA23 EA29